



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**Rautarikastepellettien pelkistyskokeen
herkkyysanalyysi – Pelkistyskaasun vaikutus
pelkistymisnopeuteen**

Sofia Loukkola

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2021

TIIVISTELMÄ

Sofia Loukkola

Rautarikastepellettien pelkistyskokeen herkkyyssanalyysi - Pelkistyskaasun vaikutus pelkistymisnopeuteen

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2021, 15 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Eetu-Pekka Heikkinen, Tommi Kokkonen, Anne Hietava

Työn tavoitteena on tutkia pienten poikkeamien vaikutusta rautarikastepellettien pelkistymiseen koeolosuhteissa. Tässä työssä tutkittavat poikkeamat ovat 2,5 % ja 5,0 % muutokset kaasuatmosfäärissä. Tarkoituksena on selvittää vaikuttaako pieni ilmavuoto rikastepellettien pelkistymisnopeuteen 500 °C:n lämpötilassa.

Rautarikastepelletit pelkistetään raudaksi masuuniprosessissa. Masuunissa tapahtuu sekä epäsuoraa pelkistymistä että suorapelkistymistä. Tapahtuvat reaktiot riippuvat masuunin kaasukoostumuksesta ja lämpötilasta. Tämän takia raudan oksidien pelkistysreaktioiden tunteminen on keskeistä ja työssä perehdytään niiden teoriaan.

Kaasuatmosfäärin poikkeamien vaikutusta rikastepellettien pelkistymiseen tutkittiin termovaa'an avulla. Magneettierottimella esikäsitellyille rikastepelleteille suoritettiin kolme erilaista koetta. Yksi kokeista oli referenssikoe ja kaksi muuta suoritettiin poikkeavilla kaasuatmosfääreillä. Kokeista saadusta mittausdatasta muodostettiin kuvaajat. Kuvaajat esittävät pelkistettyjen pellettien pelletin massojen muutokset ajan funktiona.

Tulosten tilastollista merkittävyyttä tutkittiin χ^2 -yhteensopivuustestin avulla. Tarkoituksena oli selvittää vastaavatko muutetuissa olosuhteissa tehtyjen kokeiden tulokset referenssikokeiden tuloksia riskitasolla 5 %.

Asiasanat: Rautapelletti, pelkistyminen, pelkistyskaasu

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	1
SISÄLLYSLUETTELO.....	2
1 JOHDANTO	3
2 RAUDAN OKSIDIEN PELKISTYSREAKTIOT.....	4
3 TUTKITTAVAT MATERIAALIT	8
3.1 Materiaalin koostumus	8
3.2 Materiaalin esikäsittely	8
4 KOEJÄRJESTELYT	9
4.1 Koelaitteisto	9
4.2 Kokeiden suoritus.....	10
5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	12
6 YHTEENVETO	14
LÄHDELUETTELO.....	15

1 JOHDANTO

Tämän työn aiheena on rautarikastepellettien pelkistyskokeen herkkyyshanalyysi. Tavoitteena on arvioida, kuinka mahdolliset poikkeamat kaasuatmofäärissä vaikuttavat rautarikastepelleteille tehtyjen pelkistyskokeiden tuloksiin koeolosuhteissa.

Tutkimus on tehty yhteistyössä SSAB:n Raahen terästehtaan kanssa, josta toimitettiin erä valmiiksi analysoituja rautarikastepellettejä tutkimusta varten. Tästä erästä valittiin parhaiten sopivat yksilöt käytettäväksi kokeissa näytteinä. Kokeet suoritettiin Oulun yliopiston laboratoriossa termovaa'alla ja TGA2-ohjelmistolla.

Pelkistyskokeita tehtiin yhteensä kolmenlaisia. Ensimmäisessä kokeessa pelkistäminen tapahtui normaalilla kaasukoostumuksella ja sen tulokset toimivat tässä tutkimuksessa referenssinä muille kokeille. Seuraavissa kokeissa kaasukoostumuksia muutettiin. Kokeiden tarkoituksena oli tutkia 2,5 % ja 5,0 % ilmavuodon vaikutusta rautapellettien pelkistymiseen. Tuloksisista tehtiin kuvaajat, joissa näkyy pelletin massan muutos ajan funktiona kussakin kokeessa.

Ilmavuodon voidaan olettaa vaikuttavan negatiivisesti rautapellettien pelkistymiseen, sillä ilma korvaa osan pelkistävästä kaasusta. Pelkistymisen tulisi siis kaasukoostumusta muuttaessa olla hitaampaa kuin referenssikokeessa.

Samaan aiheeseen liittyen tehdään myös toinen kandidaatintyö, jonka tavoitteena on arvioidaan lämpötilapoikkeamien vaikutusta pelkistyskokeiden tuloksiin. Työt tukevat toisiaan ja tämä mahdollistaa samalla aiheen laajemman tarkastelun.

2 RAUDAN OKSIDIEN PELKISTYSREAKTIOT

Raudan oksidien pelkistymien on keskeisessä osassa masuuniprosessissa, jossa rautarikastepelleiteistä valmistetaan sulaa rautaa. Raudan oksidit (taulukossa 1) ovat hapen ja raudan yhdisteitä. Rautapellettien sisältämä rautaoksidi on pääsääntöisesti hematiittia, mutta seassa on myös pieniä määriä magnetiittia. Pelkistäjänä ja energian tuottajana prosessissa käytetään metallurgista koksia. (Metallinjalostajat, 2014)

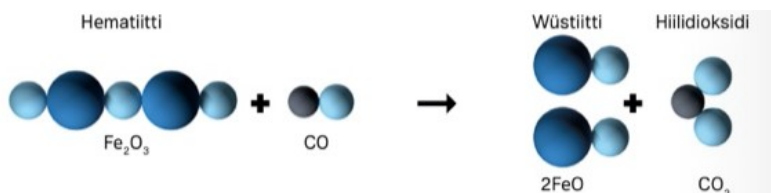
Taulukko 1. Raudan oksidit.

Nimi	Kemiallinen koostumus
Hematiitti	Fe ₂ O ₃
Magnetiitti	Fe ₃ O ₄
Wüstiitti	FeO

Hematiitin pelkistyminen magnetiitiksi (reaktio 1) alkaa 500 °C lämpötilassa. Magnetiitin pelkistyminen wüstiitiksi (reaktio 2) tapahtuu lämpötilan ollessa 600-900 °C. Kuvassa 1 on esitetty hematiitin pelkistyminen wüstiitiksi ilman välivaihetta magnetiittina. Kuvassa 2 esitetty wüstiitin pelkistyminen raudaksi (reaktio 3) tapahtuu 900-1150 °C lämpötilassa. Pelkistyminen voi tapahtua raudan oksidien reagoidessa joko hiilimonoksidin, hiilen tai vedyn kanssa. (Geerdes ym. 2009)

Pelkistyminen hiilimonoksidin avulla tapahtuu siis yhtälöissä 1-3 esitettyjen reaktioiden mukaan. Tätä reaktiomekanismia kutsutaan epäsuoraksi pelkistymiseksi, sillä kiinteä hiili ei suoraan ota osaa reaktioon. Epäsuoraa pelkistymistä tapahtuu masuunin ylemmissä osissa, jossa rautarikaste on alhaisesta lämpötilasta johtuen vielä kiinteässä olomuodossa. (Metallinjalostajat, 2014)





Kuva 1. Hematiitin epäsuora pelkistyminen wüstiitiksi (Metallinjalostajat, 2014).



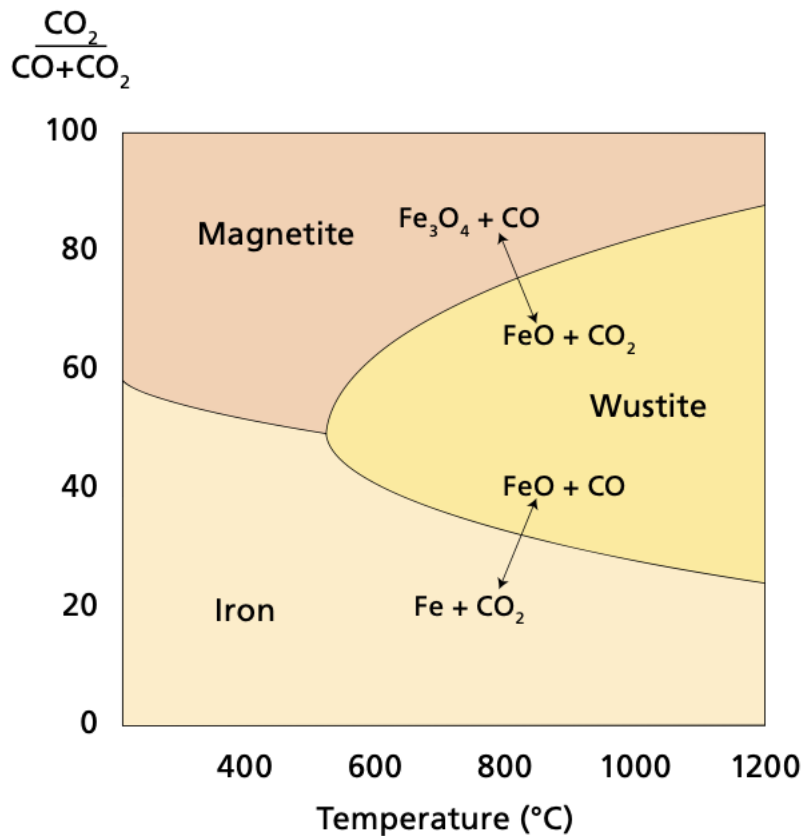
Kuva 2. Wüstiitin epäsuora pelkistyminen raudaksi (Metallinjalostajat, 2014).

Kiinteiden raaka-aineiden panostaminen masuuniin tapahtuu sen yläosasta. Rautarikastepelletit ja kooksi panostetaan kerroksittain omina erinään. Masuunin sisälle syntyy täten kooksi- ja rautarikastekerroksia, joiden läpi alapuolelta puhallettava kaasu nousee. (Metallinjalostajat, 2014) Boudouardin reaktio (reaktio 4) kuvaa hiilidioksidin muuttumista hiilimonoksidiksi ja on keskeisessä osassa, kun tarkastellaan epäsuoraa pelkistymistä. Reaktiossa yksi mooli hiilidioksidia ja yksi mooli hiiltä muodostavat kaksi moolia hiilimonoksidia. (Geerdes ym. 2009) Kuuma ilmavirtaus nousee masuunissa sen alaosaan ylöspäin ja reagoi vuorotellen rautarikastekerroksen ja koksikerroksen kanssa. Hiilidioksidin reagoidessa koksen kanssa muodostuu Boudouardin reaktion mukaisesti hiilimonoksidia. Hiilimonoksidin taas pelkistäessä lämpötilasta riippuen hematiittia, magnetiittia tai wüstiittia (reaktiot 1-3) muodostuu lisää hiilidioksidia.

Boudouardin reaktio:

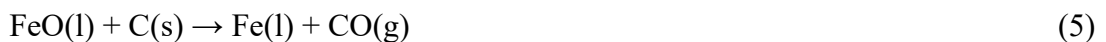


Kaasukoostumus ja lämpötila masuunissa määrittävät, mitkä pelkistysreaktiot ovat mahdollisia. Kuvassa 4 näkyy millaiset olosuhteet kukin reaktio vaatii. Wüstiitin epäsuorapelkistyminen vaatii korkean hiilimonoksidipitoisuuden. (Geerdes ym. 2009)



Kuva 4. Vaadittu pelkistyskaasun koostumus pelkistymisreaktiolle eri lämpötiloissa. Kuvassa ei ole hematitiin pelkistymistä magnetiitiksi. (Geerdes ym. 2009)

Masuunin alimmissa osissa, jossa lämpötila on tarpeeksi korkea, tapahtuu suorapelkistymistä. Suorapelkistymisreaktiossa (5) hiili reagoi kuonaan tai sulaan liuenneen wüstiitin kanssa muodostaen rautaa ja hiilimonoksidia. Tämä on esitetty kuvassa 3. (Metallinjalostajat, 2014) Reaktio on hyvin tärkeä osa masuuniprosessia, sillä se poistaa noin kolmanneksen rikasteen hapesta. (Geerdes ym. 2009) Suorapelkistyminen onnistuu rautarikasteen ollessa sulassa faasissa, sillä reaktiopinta-ala kiinteän hiilen kanssa kasvaa riittävän suureksi. Alemmissa lämpötiloissa molemmat reagoivat aineet ovat kiinteitä, jolloin suora kosketus näiden välillä jää vähäiseksi ja suorapelkistyminen ei ole mahdollista.



Kuva 3. Wüstiitin suorapelkistyminen (Metallinjalostajat, 2014).

Rautarikasteen pelkistäminen voi tapahtua myös vetykaasun avulla. Vetyä saadaan prosessiin esimerkiksi injektoimalla masuuniin hiilivetyjä. Reaktiossa 6-8 raudan oksidin reagoivat vetykaasun kanssa pelkistyen. Samalla muodostuu vesihöyryä. Reaktiot tapahtuvat samoissa lämpötiloissa, kuin vastaavat pelkistymisreaktiot 1-3 hiilimonoksidin kanssa. (Geerdes ym. 2009)



3 TUTKITTAVAT MATERIAALIT

3.1 Materiaalin koostumus

Taulukossa 2 on esitelty kokeissa käytettyjen, SSAB:ltä lähetettyjen rautarikastepellettien koostumus massaprosentteina. Pelletit ovat asiakasnäyte-erästä A1315441A. Taulukkoon on kerätty pääkomponentit ja alle 0,01 prosenttiosuuden jäävät komponentit on jätetty tarkastelun ulkopuolelle.

Taulukko 2. Rautarikastepellettien koostumus.

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Ti	V	Fe
%	%	%	%	%	%	%
1,30	0,338	1,84	0,430	0,173	0,146	66,83

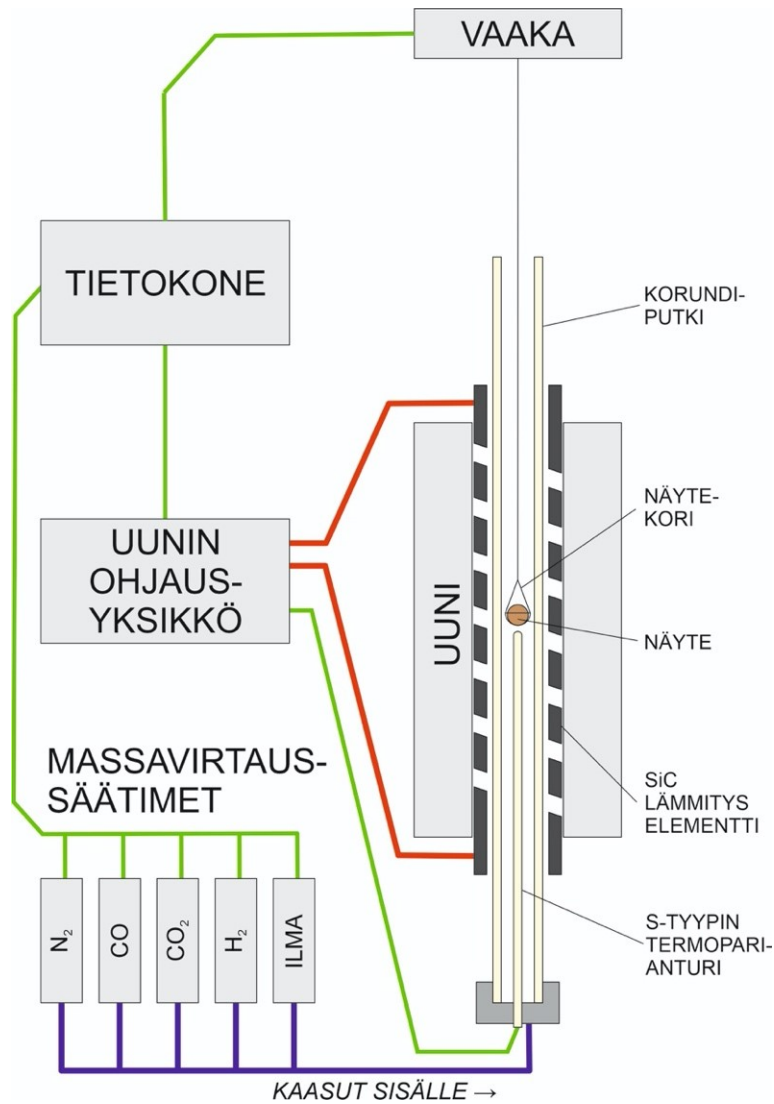
3.2 Materiaalin esikäsittely

Ennen varsinaisten kokeiden aloittamista koemateriaalierästä valittiin vähiten magneettiä sisältävät pelletit käyttämällä magneettierotusmenetelmää. Erotus suoritettiin magneettierottimella (valmistaja Carpco Research & Engineering Co). Laitteen asetusarvoksi säädettiin 5A ja magneettileukojen väliin asetettiin akryyliputki. Pelletti asetettiin putkeen sen ollessa vaakatasossa, jonka jälkeen putkea alettiin kääntämään 45 asteen kulmaan. Alas putkea valuneet pelletit arvioitiin ei-magneettisiksi ja paikallaan pysyneet pelletit magneettisiksi. Ei-magneettiset pelletit valittiin käytettäväksi kokeissa

4 KOEJÄRJESTELYT

4.1 Koelaitteisto

Tutkimuksessa käytetty koelaitteisto koostui seuraavista osista: termovaaka eli TG-uuni (esitetty kuvassa 4), TGA2-ohjelmisto, kaasupatteristo (CO, CO₂, H₂, N₂) ja lämmönsäätöyksikkö sekä analyysivaaka.



— Uunin ohjausyksikön ja lämmityselementin väliset johdot

— Kommunikaatioyhteydet

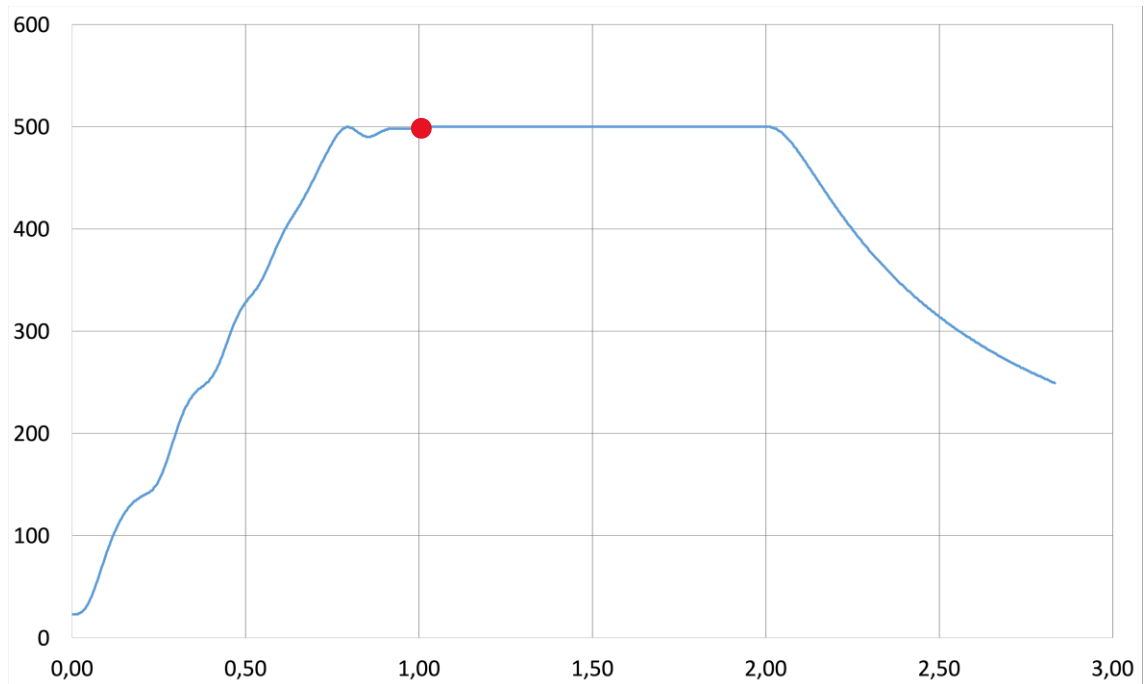
— Putket massavirtaussäätimiltä uuniin

Kuva 4. TG-uuni.

4.2 Kokeiden suoritus

Kokeessa käytettävät rautarikastepelletit esikäsiteltiin ja niistä valittiin vähiten magnetiittia sisältävät yksilöt käytettäväksi kokeissa. Tästä erästä valittiin vielä kahdeksan kappaletta mahdollisimman tasakokoisia pellettejä, joilla kokeet suoritettiin. Kaasupatteristossa on kokeessa tarvittavia kaasuja CO, CO₂, H₂, N₂. Kaasupullot avattiin ja virtaukset kytkettiin päälle. Kokeessa käytettävä putki on halkaisijaltaan 32 mm ja kaasuvirtaus kokeen aikana on noin 0,91 l/min, joka voidaan pyöristää 1 l/min. Tämä virtaus on laskettu vastaamaan SSAB:lla käytössä olevan LTD -kokeen 20 l/min virtausta putkessa, jonka halkaisija on 150 mm. Tyhjä pelkistyskori laskettiin TG-uuniin, nollattiin uunin vaaka TGA2-ohjelman avulla ja säädettiin uunin typpivirtaus 100 %:iin. Typpi syrjäytti muut kaasut ja puhdisti näin uunin ennen varsinaisen kokeen aloittamista.

Pelletti punnittiin analyysivaa'an avulla ja sen paino kirjattiin ylös. Pelletti asetettiin vastuslangasta valmistettuun pelkistyskoriin ja laskettiin korundi-putkea pitkin uuniin. Tämän jälkeen varmistettiin, ettei kori kosketa uunin seiniä, eikä lämpötila-anturia. Korundiputken päälle asetettiin vielä kansi estämään takaisinvirtausta uunista. Seuraavaksi TGA2-ohjelmaan ladattiin referenssikokeen suorittava ajo-ohjelma, joka ajoi referenssipelkistyskokeen, jossa TG-uuni kuumentaa näytteen huoneenlämpötilasta 500 °C:een typpi atmosfäärissä ja pitää näytteen tässä tilassa 15 minuuttia. Lämpötilan nosto ajan funktiona on esitetty kuvassa 5. Varsinainen koesuoritus alkaa 1 tunnin kohdalla, kun lämpötila on asettunut vakioarvoon. Tämä on merkittynä kuvaan punaisella merkillä. Tämän jälkeen ohjelma vaihtaa typen tilalle pelkistyskaasun (20 % CO, 20 % CO₂, 2 % H₂, 58 % N₂) ja pitää näytettä tässä tilassa tunnin ajan. Näyte jäähdytettiin uunin mukana typpikaasussa 100 °C:een. Lopuksi jäähtynyt näyte punnittiin.



Kuva 5. Lämpötilaramppi ja kokeen aloituskohta.

Toisessa kokeessa järjestelyt pysyivät muilta osin samanlaisina, mutta pelkistyskaasun koostumusta muutettiin ja 2,5 % siitä korvattiin ilmalla. Kolmannessa kokeessa ilman määrä nostettiin 5,0 %:iin. Pelkistyskaasun koostumuksen muutoksella on tarkoitus demonstroida ilmavuotoa. Jokaista koetta varten ladattiin erikseen TGA2-ohjelmaan kyseisen kokeen suorittava ohjelmisto.

5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

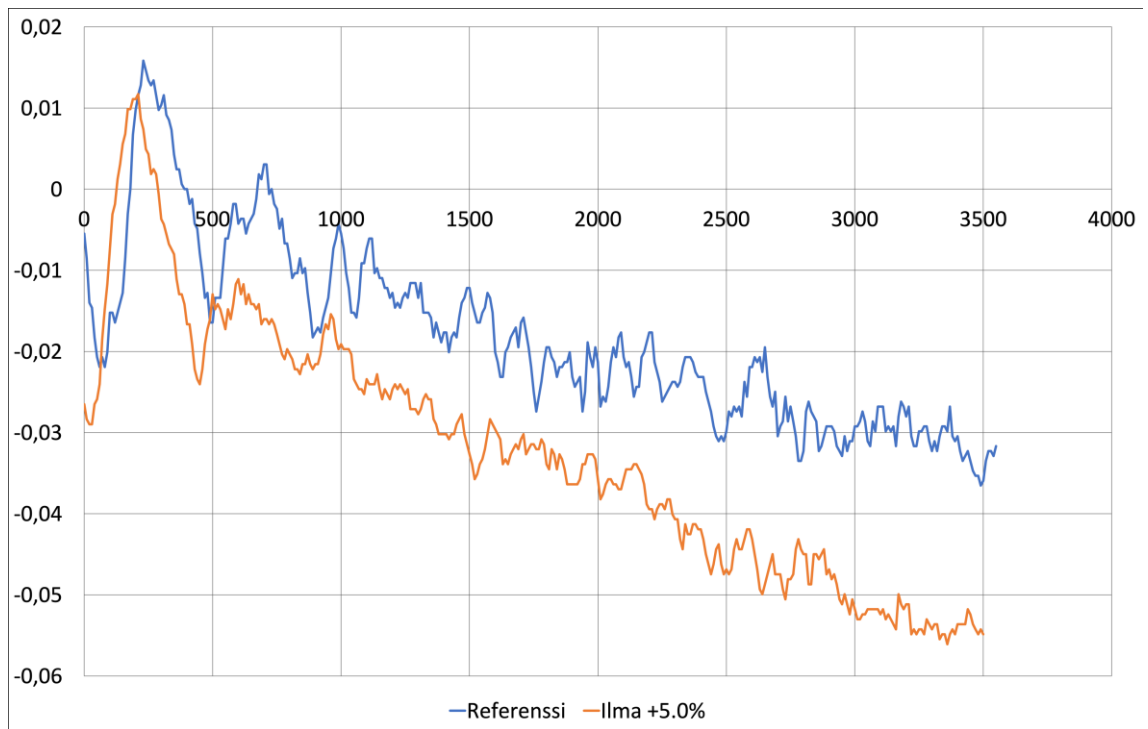
Suoritettujen kokeiden datasta saatiin muodostettua kuvaajat 5 ja 6. Kuvaajissa esitetään tutkittujen pellettien massan muutos (m-%) ajan (s) funktiona. Kummankin kokeen tulosta on verrattu omassa kuvaajassaan referenssikokeesta saatuun vastaavaan tulokseen.

Kuvasta 5 huomataan, että kokeessa, jossa ilmapuodon suuruus oli säädetty 2,5 %:iin pelkistymisen on vähäisempää verrattuna referenssikokeeseen. Tämä oli täysin oletusten mukaista, sillä pelkistävän kaasun osuus kaasuatmosfääristä oli pienempi kuin referenssikokeessa. Kuvan 6 kokeessa ilmapuoto oli säädetty 5,0 %:iin. Voidaan kuitenkin nähdä, että tämän kokeen tapauksessa pelkistymistä tapahtui enemmän verrattuna referenssikokeeseen. Odotetusta poikkeavaan käyttäytymiseen ei löydetty syytä tämän työn puitteissa.

Kuvaajissa näkyvä jatkuva värähtely johtuu magneettisen näytteen reagoinnista TG-uunin induktioon. Tätä värähtelyä on pyritty tasoittamaan laatimalla kuvat viiden peräkkäisen mittapisteen keskiarvojen pohjalta.



Kuva 6. 2,5 % ilmapuodon vaikutus pelkistymiseen ja referenssikäyrä.



Kuva 7. 5,0 % ilmavuodon vaikutus pelkistymiseen ja referenssikäyrä.

Kokeissa määritetylle massanmuutosdatalle tehtiin χ^2 -yhteensopivuustesti (Goodness of fit), jonka avulla selvitettiin, ovatko eri kokeista saatujen tulosten väliset erot tilastollisesti merkittäviä. Tällä yhteensopivuustestillä testattiin, kuinka hyvin mittausaineiston arvot noudattavat tiettyä samaa jakaumaa.

Testissä oletettiin (H_0 -hypoteesi), että ”virheellisissä olosuhteissa” (2,5 % tai 5,0 % ylimääräistä ilmaa prosessikaasussa) suoritetusta kokeesta saadut tulokset vastaavat referenssikokeesta saatuja tuloksia ja että tulokset on otettu yhteneväisestä datajoukosta. Tällöin vastaoletuksena (H_1 -hypoteesi), on se, että kokeista saadut tulokset eivät noudata samaa jakaumaa ja niiden välillä on tilastollisesti merkittävä ero.

Testissä käytettiin 5 % riskitasoa ja tuloksena saatiin, että molemmissa tässä työssä tarkastelluissa tapauksissa eri kokeista saadut massanmuutostulokset ovat 95 %:n varmuudella samasta jakaumasta. Näin ollen kokeista saatujen tulosten välillä ei voida sanoa olevan tilastollisesti merkittävää eroa, vaikka pieni ero onkin visuaalisesti havaittavissa kuvista 5 ja 6.

6 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli tutkia vaikuttavatko pienet muutokset kaasuatmosfäärissä rautarikastepellettien pelkistymiseen koeolosuhteissa. Tutkimus toteutettiin 2,5 % ja 5,0 % muutoksilla pelkistyskaasun koostumukseen. Koostumuksen muutoksella oli tarkoitus demonstroida ilmavuotoa.

Kokeet suoritettiin TG-uunilla. Ennen tätä rikastepelleteille suoritettiin esikäsittely, jotta työssä käytettävät näytteet sisältäisivät mahdollisimman vähän magnetiittia. Kokeita tehtiin yhteensä kolme. Yksi näistä oli referenssikoe, jossa kaasuatmosfääriin ei tehty muutoksia. Kahden muun kokeen tuloksia verrattiin referenssikokeen vastaaviin tuloksiin.

Kokeesta saatu data koottiin kuvaajiksi. Kuvaajista on mahdollista nähdä silmämääräisesti, että pienemmän muutoksen (2,5 %) kohdalla pelkistyminen eteni, kuten oletettiin eli hitaammin kuin referenssikokeessa. Suuremman muutoksen (5,0 %) tapauksessa pelkistymistä tapahtui kuitenkin enemmän verrattuna referenssikokeeseen.

Kokeista saadulle datalle suoritettiin χ^2 -yhteensopivuustesti, jonka avulla selvitettiin tulosten tilastollista merkittävyyttä. Käyttämällä 5 % riskitasoa testistä saatiin tulokseksi, ettei referenssikokeen tulosten ja muutetuissa olosuhteissa tehtyjen kokeiden välillä ole tilastollisesti merkittävää eroa.

LÄHDELUETTELO

Geerdes M, Toxopeus H & van der Vliet C (2009) Modern Blast Furnace Ironmaking. Third edition. Amsterdam, The Netherlands, IOS Press BV. 218 s. ISBN 978-1-61499-499-2 .

Metallinjalostajat ry (2014) Teräskirja. 9. painos. Suomi, Bookwell Oy. 111 s. ISBN 978-952-238-121-7.